

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C10M 173/02 // (C10M 173/02 C10M 129;28, 133;06) C10N 40:00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/18120 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1993 (16.09.93)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00412</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Februar 1993 (22.02.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 06 505.4 2. März 1992 (02.03.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-40191 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : STROTHOFF, Werner [DE/DE]; Eggbergstraße 8, D-7888 Rheinfelden 4 (DE). WINKELEIN, Birgit [DE/DE]; Ginsterpfad 1a, D-4150 Krefeld (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, NO, NZ, PL, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Titel: LUBRICANTS FOR CHAIN BELT CONVEYORS AND THEIR USE</p> <p>(54) Bezeichnung: KETTENTRANSPORTBAND-SCHMIERMittel UND IHRE VERWENDUNG</p>			
$\begin{array}{c} R^1-N-(CH_2)_n-COOM \\   \\ R^2 \end{array} \quad (I)$			
<p>(57) Abstract</p> <p>Clear water-soluble lubricants for chain belt conveyors contain a combination of: (a) at least one or several compounds having the general formula (I), in which R<sup>1</sup> stands for a saturated, mono- or polyunsaturated, linear or branched-chain alkyl residue with 6 to 22 C-atoms, that may if required be substituted by -OH, -NH<sub>2</sub>, -NH-, -CO-, halogen or a carboxyl residue; R<sup>2</sup> stands for a carboxyl residue with 2 to 7 C atoms; M stands for hydrogen, an alkali metal, ammonium, an alkyl residue with 1 to 4 C atoms or a benzyl residue; and n stands for an integer in the range from 1 to 6; (b) at least one organic carboxylic acid selected among monobasic or multibasic, saturated, monounsaturated or polyunsaturated carboxylic acids having 2 to 22 C atoms; (c) water and additives and/or adjuvants, if required.</p>			
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Offenbart werden klarwasserlösliche Kettentransportband-Schmiermittel, enthaltend in Kombination a) wenigstens eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I), wobei R<sup>1</sup> für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH, -NH<sub>2</sub>, -NH-, -CO-, Halogen oder einen Carboxylrest substituiert sein kann, R<sup>2</sup> für einen Carboxylrest mit 2 bis 7 C-Atomen, M für Wasserstoff, Alkali-metall, Ammonium, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Benzylrest und n für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 steht, b) wenigstens eine organische Carbonsäure ausgewählt aus einbasigen oder mehrbasigen, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen, c) gegebenenfalls Wasser und Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

**Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.**

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	New Zealand
BC	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CC	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	L1	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Mongeo	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MI	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolie	VN	Vietnam

Kettentransportband-Schmiermittel und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft klarwasserlösliche Kettentransportband-Schmiermittel enthaltend amphotere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und organische Carbonsäuren sowie gegebenenfalls Wasser und Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung derartiger Schmiermittelkombinationen als Kettentransportband-Schmiermittel in der Lebensmittelindustrie. Insbesondere finden die erfindungsgemäßen Schmiermittel hier Verwendung zum Schmieren, Reinigen und Desinfizieren von automatischen Kettentransportband-Anlagen, die beim Abfüllen von Lebensmitteln, vorzugsweise Getränken, in Glas- und Kunststoffflaschen, Dosen, Gläser, Fässer, Getränkecontainer (KEG), Papier- und Pappbehälter und dergleichen eingesetzt werden.

In Flaschenkellern und Faßkellern von Getränkebetrieben sowie bei der Abfüllung von Lebensmitteln werden für den Transport der entsprechenden Gefäße üblicherweise Plattentransportbänder bzw. Kettentransportbänder benutzt, die mit geeigneten wäßrigen Schmiermittelzubereitungen über Tauchschmieranlagen oder über automatische Bandschmiersysteme geschmiert und sauber gehalten werden.

Während Tauchschmieranlagen kaum Probleme hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften bei der Wahl des Schmiermittels bereiten, sind es Ausfällungen schwerlöslicher Salze und mikrobiologische Ablagerungen, die in den Düsen und Filtern der zentralen Schmieranlagen den kontinuierlichen Betrieb des Abfüllens von Lebensmitteln, insbesondere Getränken, beträchtlich stören können, so daß die Anlagen nach einer gewissen Betriebsdauer stets abgeschaltet und gereinigt werden müssen.

Die bisher als Schmiermittel eingesetzten Kettenkleitmittel basieren einerseits auf Fettsäuren in Form ihrer wasserlöslichen Alkali- oder Alkanolaminsalze oder auf Fettaminen in Form ihrer organischen oder anorganischen Salze.

Die DE-A-23 13 330 beschreibt Schmiermittel auf Seifenbasis, die wäßrige Mischungen von C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuresalzen und oberflächenaktiven Substanzen enthalten.

Neben diesen Schmiermitteln auf Seifenbasis werden ansonsten hauptsächlich solche auf Basis von primären Fettaminen verwendet. So beschreibt die DE-A-36 31 953 ein Verfahren zum Schmieren von kettenförmigen Flaschentransportbändern in Getränkeabfüllbetrieben, insbesondere in Brauereien, sowie zum Reinigen der Bänder mittels eines flüssigen Reinigungsmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die kettenförmigen Flaschentransportbänder mit Bandschmiermitteln auf Basis neutralisierter primärer Fettamine, die vorzugsweise 12 bis 18 C-Atome aufweisen und einen ungesättigten Anteil von mehr als 10 % enthalten, schmiert und die Flaschentransportbänder mit kationischen Reinigungsmitteln, nämlich quaternären Ammoniumverbindungen wie Alkyltrimethylammonium-, Dialkyldimethylammonium- und Alkyldimethylbenzylammoniumchloriden oder organischen Säuren reinigt.

Die Hauptnachteile dieser Fettamine sind: Die Reaktion mit Anionen des Wassers, insbesondere mit Sulfaten, Bicarbonaten, Phosphaten und Carbonaten aus alkalischen Wässern sowie anderen Wasserinhaltsstoffen; eine starke Reaktion mit in Wasser gelöster Kohlensäure zu schwerlöslichen Ammoniumcarbonaten, beispielsweise bei kohlensäurehaltigen Getränken; es müssen zwangsläufig Lösungsmittel eingesetzt werden; die Reinigung des Sprüh- und

Verteilsystems ist in regelmäßigen Abständen notwendig; ansonsten verstopft das gesamte System und wird somit unbrauchbar.

Bei Schmiermitteln auf Basis von primären Fettaminen ist kein kontinuierlicher 24-Stunden-Betrieb möglich. Bei der Verwendung derartiger primärer Fettamine als Schmiermittel können die Anlagen nur mit einer geringen Flexibilität gefahren werden bzw. in vielen Fällen lässt sich dieses Verfahren nicht anwenden, da in bestehenden Anlagen oftmals Vormischbehälter vorhanden sind. Der Einsatz von primären Fettaminen und die hierfür erforderlichen zwei Verfahrensschritte - einerseits Schmieren, andererseits Reinigen - erfordern hohe apparative Investitionskosten. Schließlich ergibt sich durch den Einsatz der primären Amine und der niederen Alkancarbonsäuren, wie beispielsweise Essigsäure, die für den Reinigungsschritt erforderlich sind, auch eine erhebliche Geruchsbelästigung.

Die Hauptnachteile der oben genannten Verfahren sind somit einerseits die starke Wasserabhängigkeit der Schmiermittel auf Seifenbasis und die regelmäßig notwendige Systemreinigung beim Einsatz von Schmiermitteln auf Basis von primären Aminen. Die Ausfällungen, die in beiden Verfahren des Standes der Technik auftreten, müssen dabei entfernt werden. Zur Entfernung benutzt man eine einfache Säure-Base-Reaktion. Im Falle der Seifenprodukte auf Fettsäurebasis werden hierzu alkalische, komplexmittelhaltige Reiniger eingesetzt und als technische Äquivalente dazu werden bei Produkten auf Basis primärer Fettamine organische oder anorganische Säuren als Reiniger eingesetzt.

Schließlich sind im Stand der Technik weitere Kettenschmiermittel bekannt, die die vorstehend beschriebenen Nachteile nicht aufweisen. So beschreibt die EP-A-0 044 458 Schmiermittelzubereitungen,

die praktisch frei von Fettsäureseifen sind und die weiterhin ein carboxyliertes nichtionisches Tensid und ein Acylsarcosinat enthalten. Der pH-Wert dieser Produkte beträgt 7 bis 11 und liegt somit vorzugsweise im neutralen bis alkalischen Bereich.

Die DE-A-38 31 448 betrifft schließlich wässrige, klarwasserlösliche, seifenfreie Schmiermittelzubereitungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Schmiermittelzubereitungen, insbesondere als Schmiermittel zum Transport von Glasflaschen oder Polyethylenterephthalat-Flaschen. Die im wesentlichen neutralen wässrigen Schmiermittelzubereitungen (pH im Bereich von 6 bis 8) enthalten Alkylbenzolsulfonate, alkoxylierte Alkanolphosphate und Alkancarbonsäuren, gegebenenfalls neben üblichen Lösungsvermittlern, Lösungsmitteln, Entschäumungsmitteln und Desinfektionsmitteln.

Allerdings zeigen auch diese beiden oben beschriebenen Produkte noch folgende drei Nachteile:

1. Sie sind mikrobiologisch ungünstig, da sie hervorragende Wachstumsbedingungen für Mikroorganismen schaffen.
2. Weiterhin zeigen sie nur eine geringe Reinigungskraft.
3. Schließlich weisen sie ein schwer zu kontrollierendes Schaumverhalten auf.

In der DE-A-39 05 548 werden Schmiermittel beschrieben, die mindestens ein sekundäres und/oder tertiäres Amin und/oder Salze dergartiger Amine enthalten. Bei diesen Transportband-Hygieneprodukten zeigten sich jedoch in der praktischen Anwendung gewisse Probleme wegen der in einigen Fällen beobachteten Hautirritationen, die diesen Produkten zugeschrieben wurden, und wegen der Bildung toxischer Folgeprodukte bei unsachgemäßer Handhabung (Alkalisierung). Diese hydrophoben Verbindungen sind aufgrund der geringen Netz-

wirkung nur in optimalem Betriebszustand einer Bandschmieranlage einsetzbar. Durch organische Verschmutzungen oder Säuren, beispielsweise durch Phosphateintrag, tritt eine Neutralisation der Verbindungen auf.

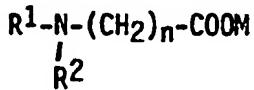
Aus der US-A-3,574,100 sind Schmiermittelzusammensetzungen bekannt, die amphotere Verbindungen enthalten, die gemäß dieser Druckschrift als N-Fettalkyl-β-aminopropionate und N-Fettalkyl-β-iminodipropionate bezeichnet werden.

Bei Verwendung dieser Verbindungen in Schmiermitteln wurden jedoch relativ hohe Reibwerte festgestellt. Darüberhinaus ist die Klarwasserlöslichkeit für den Einsatz in zentralen Schmiersystemen in der Lebensmittelindustrie, insbesondere fest installierten automatischen Systemen, nicht ausreichend.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte Schmiermittelzubereitungen, insbesondere klarwasserlösliche Kettentransportband-Schmiermittel, bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Derartige Schmiermittel sollen sowohl einen guten Reibwert, also eine ausgezeichnete Schmierwirkung, ein geringes Schaumverhalten, eine gute Reinigungswirkung und möglichst eine gute mikrobizide Wirkung aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft klarwasserlösliche Kettentransportband-Schmiermittel enthaltend in Kombination

- a) wenigstens eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel  
(I)



wobei

- R<sup>1</sup> für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH, -NH<sub>2</sub>, -NH-, -CO-, Halogen oder einen Carboxylrest substituiert sein kann,
  - R<sup>2</sup> für einen Carboxylrest mit 2 bis 7 C-Atomen,
  - M für Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Benzylrest und
  - n für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 steht,
- b) wenigstens eine organische Carbonsäure ausgewählt aus einbasigen oder mehrbasigen, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen,
- c) gegebenenfalls Wasser und Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.

Durch die Kombination von amphoteroem Tensid und organischer Carbonsäure wurde ein Kettentransportband-Schmiermittel mit hervorragenden Eigenschaften erhalten. Die Schmierwirkung mit Reibbeiwerten von  $\mu$  kleiner oder gleich 0,12 wurde gegenüber den amphoteren Verbindungen allein deutlich verbessert.

Die Einstellung eines Haut-pH-Wertes der Anwendungslösung ist möglich. Die erfindungsgemäßen Kettentransportband-Schmiermittel sind unabhängig von der Wasserqualität. Bei üblichen Einsatzkonzentrationen sind die Schmiermittelkombinationen nur gering schäumend. Besonders gute Eigenschaften wurden bei der Beurteilung der Notlaufeigenschaften beobachtet. Die Inhaltsstoffe sind gut biologisch abbaubar und weisen eine gute Reinigungswirkung auf.

Hinsichtlich ihrer Anwendungseigenschaften zeigen die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen einen sehr guten Reibbeiwert, ein geringes Schaumverhalten, eine gute Reinigungswirkung sowie gute Hautverträglichkeit. Zusätzlich zu den genannten positiven

Eigenschaften werden folgende Randbedingungen erfüllt: Mäßiges Schaumverhalten verbessert die Schmierwirkung an Problemzonen, wie Drehstellern, Wechslern usw.; hohe Substantivität und damit hohe Schmierleistung auch bei ungünstigen Betriebsbedingungen (z.B. Unterbandschmierung); geringe Toxizität; allgemein einsetzbar auch bei apparativen Unzulänglichkeiten; guter Reinigungseffekt; hohe Kapillaraktivität und Filmbildung an Oberflächen; auch in Gegenwart von organischen Belastungen und Säuren oder Alkalien wirksam und auch als Konzentrat nicht korrosiv; unempfindlich gegenüber einem Getränkeeintrag.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen sind beim Einsatz in der Getränkeindustrie im Gegensatz zu den bislang eingesetzten Kettenschmiermitteln sowohl unabhängig von der Wasserqualität als auch schaumarm, lagerstabil bei tiefen Temperaturen, nicht korrosiv und besonders umwelt- und hautverträglich.

Die im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können als Rest R<sup>1</sup> einen der nachfolgend genannten Alkylreste enthalten: Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Heneicosyl oder Docosyl. In gleicher Weise kommen hierfür auch die entsprechenden einfach oder mehrfach ungesättigten Reste oder die entsprechenden verzweigten Isomere in Frage. Ferner können die vorstehend genannten Reste auch durch Hydroxy-, Amino-, Imino-, Carbonyl-, Halogen-, vorzugsweise Chloratome, oder Carboxylgruppen substituiert sein. Erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die als Rest R<sup>1</sup> einen geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 10 bis 18 C-Atomen, aufweisen.

Ferner ist erfindungsgemäß bevorzugt, daß der Rest R<sup>2</sup> in der allgemeinen Formel für den Rest -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOM steht, wobei n und M die vorstehend genannten Bedeutungen aufweisen. Mit anderen Worten bedeutet dies, daß das Stickstoffatom des Fettaminrestes zweifach durch identische Gruppen alkyliert ist.

Der Index "n" in der allgemeinen Formel (I) bedeutet eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6. Mithin handelt es sich bei der besagten Gruppe um Methylen-, Ethylen-, Propylen-, Butylen-, Pentylen- oder Hexylenreste, wobei die Werte n = 2 und n= 3 bevorzugt sind. Besondere Bedeutung kommt hierbei dem Ethylenrest (n = 2) zu. Erfindungsgemäß ist es ferner bevorzugt, daß M Wasserstoff oder ein Alkalimetallatom bedeutet, wobei als Alkalimetalle Natrium oder Kalium, insbesondere Natrium, vorzugsweise in Frage kommen.

Selbstverständlich können im Sinne der Erfindung auch Gemische von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) Verwendung finden. Beispielhaft für die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen der Formel (I) seien hier genannt: Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat, Natrium-N-Cocosalkyl-iminodipropionat oder Natrium-N-Oleyl-iminodipropionat. Die Herstellung derartiger Verbindungen kann analog den Angaben in der US-A-3 574 100 erfolgen. Zudem sind solche Verbindungen auch im Handel erhältlich, vergleiche beispielsweise DERIPHAT<sup>R</sup> 160C der Henkel KGaA.

Die Auswahl der organischen Carbonsäure (n) ist weniger kritisch, solange die Klarwasserlöslichkeit unter den gegebenen Umständen sichergestellt ist. Dementsprechend besteht eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, daß die organische Carbonsäure ausgewählt ist aus Essigsäure, Citronensäure und Glycolsäure, wobei der Essigsäure besondere Bedeutung zukommt.

Bevorzugte Kettentransportband-Schmiermittel enthalten 0,01 bis 95 Gew.% der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und 5 bis 50 Gew.% der organischen Carbonsäuren. Somit ist es möglich, daß die Kettentransportband-Schmiermittel in dieser Form wasserfrei erhalten werden können. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Kettentransportband-Schmiermittel 5 bis 25 Gew. % der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und 10 bis 15 Gew. % der organischen Carbonsäuren. Als zusätzliche Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Kettentransportband-Schmiermittel kommen neben Wasser gegebenenfalls ferner weitere Zusatz- und/oder Hilfsstoffe in Frage.

Als Zusatzstoffe für die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen kommen in erster Linie sekundäre und/ oder tertiäre Amine und/oder Salze derartiger Amine in Betracht, wie sie in der vorstehend genannten DE-A-39 05 548 beschrieben sind.

Falls erwünscht können die erfindungsgemäßen Schmiermittel ferner auch N-Fettalkyl-β-aminopropionate enthalten, wie sie in der vorstehend zitierten US-A-3 574 100 beschrieben sind. In diesem Zusammenhang sei ferner auch die EP-A-0 372 628 angeführt, in welcher gleichfalls entsprechende N-Alkyl-aminocarbonsäuren in breiterer Form offenbart werden. Auch derartige Verbindungen kommen gegebenenfalls als Zusatzstoffe für die erfindungsgemäßen Schmiermittel in Frage.

Die Menge an derartigen Zusatzstoffen, die gegebenenfalls den erfindungsgemäßen Schmiermitteln beigefügt werden können, liegt in der Regel im Bereich von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtformulierung.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen als Hilfsstoffe Lösungsvermittler zum Erhalt einer homogenen, klarwasserlöslichen Anwendungslösung enthalten. Als solche kommen beispielsweise in Betracht: Alkohole, Polyalkohole, Ether oder Polyether, insbesondere Isopropanol, Butylglykol, Butyldiglykol oder Ethylenglykolether. Die Menge des zu verwendenden Lösungsvermittlers richtet sich im Einzelfall nach dem eingesetzten Betain, der Fachmann wird im Einzelfall die erforderliche Menge an Lösungsvermittler durch Ausprobieren ermitteln. Im allgemeinen sind Zusätze an Lösungsvermittler im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, hinreichend.

Als weitere Hilfsstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung kommen ferner anionische oder nichtionische Tenside in Betracht, beispielsweise alkoxylierte Fettamine, Fettalkohole, alkoxylierte Fettalkohole, aber auch in hydrophilen Lösungsmitteln lösliche Alkylbenzolsulfonate. Diese Tenside können die Benetzung der Ketten und Plattentransportbänder verbessern, sofern dies im Einzelfall erforderlich sein sollte. Im allgemeinen sind Tensid-Zusätze im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, hierfür ausreichend. Bevorzugt werden hierbei nichtionische Tenside, vorzugsweise Fettalkohol-Ethylenoxid/Propylenoxid-Addukte, insbesondere C<sub>12</sub>/14-Fettalkohol-5EO/4PO-Addukte.

Als weitere Hilfsstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung kommen ferner biozide Wirkstoffe in Betracht. Erfindungsgemäß werden als solche insbesondere quaternäre Ammoniumverbindungen (QAV) eingesetzt, die mindestens einen langkettigen Alkylrest mit insbesondere 8 bis 16 C-Atomen und/oder mindestens einen - gegebenenfalls mit Halogenatomen substituierten - Benzylrest aufweisen. Beispielhaft sei hier Cocosalkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid genannt (DODIGEN® 226, Handelsprodukt der Bayer AG). In diesem Zusammenhang

sind ferner als bevorzugt zu verwendende biozide Wirkstoffe Verbindungen vom Typ der Alkyl-aminoethylen-glycine zu nennen, die einen Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, insbesondere 10 bis 16 C-Atomen, und vorzugsweise zwei Aminoethylen-gruppierungen aufweisen. Derartige Verbindungstypen werden auch TEGO-Ampholyte genannt und sind zum Beispiel Handelsprodukte der Firma Goldschmidt AG. Beispielsweise sei hier [N-Dodecyl-bis(aminoethylen)]-N'-glycin genannt. (TEGO<sup>R</sup>51B, Goldschmidt AG). Derartige biozide Wirkstoffe werden den erfindungsgemäßen Schmiermitteln im allgemeinen in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtformulierung, zugesetzt.

Sofern erforderlich können den erfindungsgemäßen Schmiermitteln als weitere Hilfsstoffe auch Entschäumer zugesetzt werden. Als solche kommen beispielsweise Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid an Fettalkohole sowie insbesondere endgruppenverschlossene Fettalkohol-Polyethylenglykolether in Frage.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen weisen vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 6 auf. Sofern der pH-Wert des Kettentransportband-Schmiermittels nicht bereits in diesem Bereich liegt, kann er durch Zugabe einer Säure, vorzugsweise einer organischen Carbonsäure, wie vorstehend definiert, beispielsweise mit Essigsäure auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Im Hinblick auf eine optimale Dosiermöglichkeit ist es ferner von Vorteil, daß die Schmiermittelkombinationen eine dynamische Viskosität von weniger als 300 mPa.s, insbesondere von weniger als 150 mPa.s und besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 100 mPa.s - jeweils bei 20 °C - aufweisen. Eine gesonderte Einstellung der Viskosität auf die genannten Werte ist im allgemeinen nicht erforderlich.

derlich bzw. erfolgt gegebenenfalls durch Zusatz geeigneter Mengen des bevorzugten Verdünnungsmittels Wasser oder eines Lösungsmittlers.

Sofern die erfindungsgemäßen Schmiermittel nicht ausschließlich aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und organischen Carbonsäuren bestehen, lassen sie sich durch einfaches Vermischen dieser Komponenten mit Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz der genannten Zusatz- und/oder Hilfsstoffe, herstellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von Kettentransportband-Schmiermitteln der vorstehend beschriebenen Art als Schmiermittel in der Lebensmittelindustrie, insbesondere für automatische Kettentransportband-Anlagen. Für diesen Anwendungszweck werden die erfindungsgemäßen Kettentransportband-Schmiermittel im allgemeinen noch mit Wasser verdünnt. Derartige wäßrige Anwendungslösungen enthalten in der Regel 0,01 bis 1 Gew.-% von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Gew.-% und insbesondere 0,02 bis 0,04 Gew.-% derartiger Verbindungen. Die einzusetzenden Mengen an organischer Carbonsäure ergibt sich durch einfaches Umrechnen der Mengenangaben der Konzentrate aus der Menge an Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Produkte verursachen im Gegensatz zu Standard-Seifenprodukten keine Spannungsrißkorrosion und können daher für PET und PC-Gebinde problemlos eingesetzt werden. (PET = Polyethylenterephthalat, PC= Polycarbonat), sofern keine Tenside als Hilfsstoffe Verwendung finden, die bei derartigen Materialien zu SpannungsrisSEN führen.

**Beispiele**

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 9 zeigen Formulierungen von Schmiermittelkonzentraten sowie verschiedene anwendungstechnische Daten, die mit den entsprechenden verdünnten wäßrigen Anwendungslösungen ermittelt wurden, wobei diese Anwendungslösungen die jeweiligen Konzentrate in einer Menge von 0,4 Gew.-% enthielten. Nähere Erläuterungen zu den jeweils bestimmten anwendungstechnischen Daten - Reibwiderstand, Schaumverhalten, Klarwasserlöslichkeit und Notlaufzeit - finden sich nachstehend. Zum Vergleich dienen die Vergleichsbeispiele 1 bis 5.

Alle Prozentangaben in den nachstehenden Formulierungs-Beispielen beziehen sich auf Gewichtsprozente.

Die Versuche zur Messung des Reibungswiderstandes, im folgenden kurz "Reibbeiwert" genannt, sind auf einem Technikums-Flaschen-transportband unter folgenden Bedingungen durchgeführt worden:

Messung des Reibwiderstandes von 20 mit Wasser gefüllten 0,5 l Euro-Bierflaschen als Zugspannung mit einem Dynamometer.

Flaschentransportgeschwindigkeit: ca. 1 m/s

Besprühen des Flaschentransportbandes mit 0,4 Gew.-%iger Bandschmiermittellösung, wie in den Beispielen genannt.

Sprühleistung der Düsen: 4 l/h, 1 Düse pro Band.

Der im folgenden angegebene Reibbeiwert " $\mu$ " ergibt sich als der Quotient der gemessenen Zugspannung für eine Flasche zum Gewicht der Flasche in Gramm.

Weiterhin wurden die Produkte mit Hartwasser (16 °d) nach den Bestimmungen der DIN 53 902 getestet.

Das Schaumverhalten wird nach folgenden Klassen beurteilt:

0 = schaumfrei

1 = vereinzelte Schaumblasen

2 = geringes Schäumen, nicht störend

3 = Schäumen, störend

4 = starkes Schäumen, nicht akzeptabel, Schaum unter dem Band

Der Reibbeiwert sollte zur ausreichenden Schmierung unter 0,15 liegen. Bei Überschreiten von 0,15 lässt die Schmierwirkung und somit der einwandfreie Transport deutlich nach.

Die Klarwasserlöslichkeit der Anwendungslösungen sollte auch über einen längeren Versuchszeitraum gewährleistet sein, um Ablagerungen in Kugelventilfiltern, Düsen, Sprüh- und Verteilsystem, Band und Transportgut zu vermeiden. Hierzu wurde eine 0,4 Gew.-%ige Lösung in 16 °d Wasser für 72 h gelagert und anschließend visuell beurteilt.

Die Schaumentwicklung sollte gering sein, da übermäßiger Schaum nicht nur den Arbeitsablauf (automatischer bottle inspector) und die Arbeitssicherheit (Rutschgefahr) stört, sondern darüber hinaus auch das Etikett aufweichen und in das noch nicht verschlossene Gefäß dringen kann. Zusätzlich wird durch übermäßige Schaumeigung der Reibbeiwert verschlechtert. Eine geringe Schaumentwicklung ist hingegen von Vorteil, da sie eine bessere Verteilung des Schmiermittels auf den Transportbändern bedingt.

Unter Versuchsbedingungen, die auch zur Ermittlung des Reibbeiwertes und des Schaumverhaltens verwendet wurden, wurde nach einer

Laufzeit von 30 min die Dosierung der Kettentransportband-Schmiermittel abgestellt. Von diesem Zeitpunkt an werden die Flaschen nur durch anhaftendes Kettentransportband-Schmiermittels geschmiert. Es wurde die Zeit gemessen, in der die Schmierung ohne wesentliche Verschlechterung des Reibbeiwertes aufrechterhalten wurde. Das Ende des Versuchs (Notlaufzeit) wurde dadurch bestimmt, wenn der Reibbeiwert um 20 % gegenüber dem Ursprungswert abgenommen hatte.

Beispiel 1

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

14 % Essigsäure

71 % Wasser

Reibbeiwert:  $\mu = 0,10$ , Schaumverhalten = 2

Klarwasserlöslichkeit: annähernd klar

Notlaufzeit: 20 min

Beispiel 2

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

14 % Essigsäure

68 % Wasser

3 % C<sub>12</sub>-14 Fettalkohol mit 5EO/4PO

Reibbeiwert:  $\mu = 0,10$ , Schaumverhalten = 1

Klarwasserlöslichkeit: absolut klar

Notlaufzeit: 25 min

Beispiel 3

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

13 % Citronensäure

72 % Wasser

Reibbeiwert:  $\mu = 0,11$ , Schaumverhalten = 2

Klarwasserlöslichkeit: annähernd klar

Notlaufzeit: 15 min

#### Beispiel 4

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

10 % Glycolsäure

75 % Wasser

Reibbeiwert:  $\mu = 0,11$ , Schaumverhalten = 1

Klarwasserlöslichkeit: annähernd klar

Notlaufzeit: nicht untersucht

#### Beispiel 5

86 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

14 % Essigsäure

Reibbeiwert:  $\mu = 0,10$ , Schaumverhalten = 1

Klarwasserlöslichkeit: annähernd klar

Notlaufzeit: 20 min.

#### Beispiel 6

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

14 % Essigsäure

68 % Wasser

3 % Cocosalkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid

Reibbeiwert:  $\mu = 0,10$ , Schaumverhalten = 1

Klarwasserlöslichkeit: absolut klar

Notlaufzeit: 25 min

Beispiel 7

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat  
14 % Essigsäure  
68 % Wasser  
3 % [N-Dodecyl-bis(aminoethylen)]-N'-glycin  
Reibbeiwert:  $\mu = 0,10$ , Schaumverhalten = 1  
Klarwasserlöslichkeit: absolut klar  
Notlaufzeit: 20 min.

Beispiel 8

15 % Natrium-N-Cocos-iminodipropionat  
14 % Essigsäure  
68 % Wasser  
3 % Cocos-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid  
Reibbeiwert:  $\mu = 0,12$ , Schaumverhalten = 0  
Klarwasserlöslichkeit: absolut klar  
Notlaufzeit: 20 min

Beispiel 9

15 % Natrium-N-Cocos-iminodipropionat  
1 % Natrium-N-Oleyl-iminodipropionat  
14 % Essigsäure  
68 % Wasser  
3 % Cocos-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid  
Reibbeiwert:  $\mu = 0,11$ , Schaumverhalten = 0  
Klarwasserlöslichkeit: absolut klar  
Notlaufzeit: 20 min

Vergleichsbeispiel 1:  
(seifenhaltiges Kettengleitmittel)

59 % Wasser  
10 % Butyldiglycol  
15 % Fettsäure (Öl/Linol)  
9 % Ethylendiamintetraacetat-Na4  
4 % Monoethanolamin  
3 % Kaliumhydroxid

Reibbeiwert:  $\mu = 0,12$ , Schaumverhalten: 3-4

Klarwasserlöslichkeit: bei 1%igem Einsatz bis 12,5 °d klar  
wasserlöslich

Notlaufzeit: 5 min

Vergleichsbeispiel 2:  
(alkylaminbasierter Kettengleitmittel)

4 % N,N-Dimethyl-N-laurylammoniumacetat  
8 % Laurylpropyldiammoniumacetat  
88 % Wasser  
Reibbeiwert:  $\mu = 0,10$ , Schaumverhalten = 1  
Klarlöslichkeit: opak  
Notlaufzeit: ca. 7 min

Vergleichsbeispiel 3  
(US-Patent 3,574,100)

15 % N-Cocosalkyl-aminopropionsäure  
85 % Wasser  
Reibbeiwert:  $\mu = 0,14$ , Schaumverhalten = 2  
Klarlöslichkeit: opak  
Notlaufzeit: 10 min

Vergleichsbeispiel 4

(US-Patent 3 574 100)

15 % N-Cocosalkyl-aminopropionsäure

3 % Lauryletherphosphorsäureester

82 % Wasser

Reibbeiwert:  $\mu = 0,13$ , Schaumverhalten = 4

Klarwasserlöslichkeit: opak

Notlaufzeit: 7 min

Vergleichsbeispiel 5:

15 % Natrium-N-Lauryl-iminodipropionat

85 % Wasser

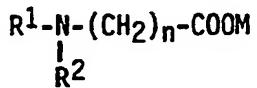
Reibbeiwert: 0,12, Schaumverhalten = 2

Klarwasserlöslichkeit: opak

Notlaufzeit: 15 min

Patentansprüche

1. Klarwasserlösliche Kettentransportband-Schmiermittel  
enthaltend in Kombination
  - a) wenigstens eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen  
Formel (I)



wobei

- R<sup>1</sup> für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH, -NH<sub>2</sub>, -NH-, -CO-, Halogen oder einen Carboxylrest substituiert sein kann,
- R<sup>2</sup> für einen Carboxylrest mit 2 bis 7 C-Atomen,
- M für Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Benzylrest und
- n für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 steht,
- b) wenigstens eine organische Carbonsäure ausgewählt aus einbasigen oder mehrbasigen, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen,
  - c) gegebenenfalls Wasser und Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.

2. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>2</sup> in der allgemeinen Formel (I) für den Rest -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOM steht, wobei n und M die oben genannten Bedeutungen aufweisen.
3. Schmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß n für 2 oder 3, insbesondere 2, steht.
4. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> in der allgemeinen Formel (I) für einen geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 10 bis 18 C-Atomen, steht.
5. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure ausgewählt ist aus Essigsäure, Citronensäure und Glycolsäure, vorzugsweise Essigsäure.
6. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend 0,01 bis 95 Gew.% der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und 5 bis 50 Gew.% der organischen Carbonsäure.
7. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend 5 bis 25 Gew.% der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und 10 bis 15 Gew.% der organischen Carbonsäure.
8. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hilfsstoffe Lösungsmittler, nichtionische oder anionische Tenside, Biozide und/oder Entschäumer enthalten.

9. Schmiermittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Biozide quaternäre Ammoniumverbindungen und/oder Alkyl-aminoethylen-glycine enthalten.
10. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 6 aufweisen.
11. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine dynamische Viskosität von weniger als 300 mPa.s, insbesondere im Bereich von 5 bis 100 mPa.s, jeweils bei 20 °C, aufweisen.
12. Verwendung der Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Ketenschmiermittel in der Lebensmittel-industrie, insbesondere für automatische Kettentransportband-Anlagen, vorzugsweise in Form verdünnter wäßriger Anwendungs-lösungen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00412

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>5</sup> C10M173/02; // (C10M173/02, 129:28, 133:06) C10N40:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>5</sup> C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 574 100 (A.CLAYTON) 6 April 1971 cited in the application see column 2, line 2 - line 30	1-4,8, 11,12
A	EP,A,0 372 628 (AKZO N.V.) 13 June 1990 cited in the application see page 5, line 3 - line 9; claims 1,7-13	1,5-12
A	DE,A,3 905 548 (HENKEL KGAA) 6 September 1990 cited in the application see claims 1,7-13	1,5-12
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## • Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 1993 (28.05.93)

Date of mailing of the international search report

16 June 1993 (16.06.93)

Name and mailing address of the ISA/  
EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

12/1/2005, EAST Version: 2.0.1.4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00412

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Section Ch, Week 3880, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C, AN 80-667870 & JP,A,55 102 699 (NIPPON TEEPOL KK) 7 August 1980 see abstract	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300412  
SA 70473

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 28/05/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-3574100	06-04-71	<b>None</b>		
EP-A-0372628	13-06-90	AU-B-	623952	28-05-92
		AU-A-	4589689	07-06-90
		CA-A-	2004544	05-06-90
		EP-A-	0538916	28-04-93
		JP-A-	2194096	31-07-90
		US-A-	5062978	05-11-91
DE-A-3905548	06-09-90	AU-B-	624920	25-06-92
		AU-A-	5091990	26-09-90
		WO-A-	9010053	07-09-90
		EP-A-	0384282	29-08-90
		JP-T-	4503685	02-07-92

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT** PCT/EP 93/00412  
Internationales Aktenzeichen

**I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS** (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC  
Int.K1. 5 C10M173/02; // (C10M173/02, 129:28, 133:06) C10N40:00

**II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff<sup>7</sup>

Klassifikationssystem	Klassifikationsymbole
Int.K1. 5	C10M

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup>

**III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup>**

Art. <sup>10</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	US,A,3 574 100 (A.CLAYTON) 6. April 1971 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 2 - Zeile 30 ---	1-4,8, 11,12
A	EP,A,0 372 628 (AKZO N.V.) 13. Juni 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Zeile 3 - Zeile 9; Ansprüche 1,7-13 ---	1,5-12
A	DE,A,3 905 548 (HENKEL KGAA) 6. September 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,7-13 ---	1,5-12
		-/-

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann auffallend ist
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

**IV. BESCHEINIGUNG**

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28.MAI 1993

Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts

16.06.93

Internationale Recherchenbehörde

EUROPÄISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

ROTS AERT L.D.C.

## III EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	Section Ch, Week 3880, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C, AN 80-667870 & JP,A,55 102 699 (NIPPON TEEPOL KK) 7. August 1980 siehe Zusammenfassung -----	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300412  
SA 70473

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28/05/93

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-3574100	06-04-71	Keine		
EP-A-0372628	13-06-90	AU-B- 623952 AU-A- 4589689 CA-A- 2004544 EP-A- 0538916 JP-A- 2194096 US-A- 5062978		28-05-92 07-06-90 05-06-90 28-04-93 31-07-90 05-11-91
DE-A-3905548	06-09-90	AU-B- 624920 AU-A- 5091990 WO-A- 9010053 EP-A- 0384282 JP-T- 4503685		25-06-92 26-09-90 07-09-90 29-08-90 02-07-92

EPO FORM P073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82